

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-294016

(43)Date of publication of application : 04.11.1998

(51)Int.Cl.

H01B 1/12
C08L 65/00
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 4/60
H01M 10/40

(21)Application number : 09-101928

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 18.04.1997

(72)Inventor : TAKEUCHI MASATAKA
UCHIJYU SHIYUUCHI
YABE SHOJI

(54) ORGANIC ELECTROLYTE AND USAGE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase ion conductivity in a wide temperature range and improve safety and reliability by adding a mixed solvent of an ethylene carbonate and an ethyl methyl carbonate in which a weight ratio is within a specific range in an organic electrolyte containing an electrolytic salt and the organic solvent.

SOLUTION: A mixed solvent of an ethylene carbonate and an ethyl methyl carbonate whose weight ratio is 5:5 to 1:10 is included and an inorganic oxide particle is added. The inorganic oxide particle is an alumina-based particle of 0.1 μm or less in crystal particle size and 50 m^2/g or more in BET specific surface area, and at least one kind of electrolyte is a lithium salt. Thereby, the ethylene carbonate hardly crystallizes at a low temperature, high ion conductivity is achieved in a wide temperature range, current and temperature characteristics are improved when applied to an electrochemical element such as battery, and lowering of the capacity can be lessened even at a low temperature, particularly -10°C or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.08.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-294016

(43)公開日 平成10年(1998)11月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 1 B	1/12	H 0 1 B	1/12 Z
C 0 8 L	65/00	C 0 8 L	65/00
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	4/02 D
	4/58		4/58
	4/60		4/60
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平9-101928

(22)出願日 平成9年(1997)4月18日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 武内 正隆

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72)発明者 内條 秀一

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72)発明者 矢部 正二

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 矢口 平

(54)【発明の名称】 有機電解液及びその用途

(57)【要約】

【課題】 広い温度領域でイオン伝導度が高く、安定で、信頼性の優れた有機電解液の提供。低温、特に-10℃以下でも容量低下の少ない、高性能なリチウム(イオン)二次電池の提供。

【解決手段】 有機溶媒として特定の組成比のエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒を用いた有機電解液。高比表面積で低含水量の無機酸化物微粒子を含有する該有機電解液。上記有機電解液を用いたリチウム(イオン)二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質塩及び有機溶媒を含む有機電解液において、重量比が5:5~1:10の範囲のエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒が含まれていることを特徴とする有機電解液。

【請求項2】 無機酸化物微粒子が添加されていることを特徴とする請求項1記載の有機電解液。

【請求項3】 無機酸化物微粒子が結晶粒子径0.1 μm 以下で、BET比表面積が50 m^2/g 以上であるアルミナ系微粒子であることを特徴とする請求項2記載の有機電解液。

【請求項4】 少なくとも一種の電解質がリチウム塩であることを特徴とする請求項1~3のいずれか記載の有機電解液。

【請求項5】 少なくとも一種の電解質塩が LiPF_6 及び/または LiBF_4 及び/または $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ であることを特徴とする請求項4記載の有機電解液。

【請求項6】 請求項4または5記載の有機電解液を用い、負極活物質がリチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料、リチウムイオンを吸蔵放出できる無機酸化物、リチウムイオンを吸蔵放出できる無機カルコゲナイド、リチウムイオンを吸蔵放出できる高分子から選ばれる少なくとも一つの材料を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒を使用することにより、広い温度領域で高イオン伝導度であり、電気化学的安定性の良好な有機電解液、特に、 -10°C 以下の低温領域でも使用可能な有機電解液に関する。また、本発明は該有機電解液を用いた、高性能で、特に低温特性の良好なリチウム（イオン）二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 電気化学素子として代表的なリチウム一次電池やリチウム（イオン）二次電池はその高エネルギー密度という特徴から最近急速に小型携帯機器に搭載され、急激な伸びを示している。例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 MoS_2 等の金属酸化物、金属硫化物を正極に用い、リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料や無機化合物を負極に用い、有機溶媒と LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等の Li 塩からなる有機電解液を用いたリチウム（イオン）二次電池が多く研究されている。「ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイエティ（J. Electrochem. Soc.）」、第138巻（No. 3）、665頁、1991年」には、 MnO_2 あるいは NiO_2 を正極とする電池が報告されている。

【0003】 有機電解液に使用されている有機溶媒としては、高誘電率、高沸点の環状カーボネート類（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート等）やラクトン類（ γ -ブチルラクトン等）と低粘性の鎖状カーボネート（ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート）、低粘性のエーテル化合物（グライム、ジグライム、THF、ジオキソラン等）との混合溶媒が主に検討され、電解質塩の解離性を増し、低粘性とすることで高イオン伝導度を達成している。この中でカーボネート類が電気化学的安定範囲が広く、正負極材料との反応性も小さく、好んで用いられている（例えば、特開平2-10666号、特開平5-283104号）。さらに、この中でエチレンカーボネートは黒鉛負極等の炭素負極の可逆性向上に効果的で、現在、市販されているリチウムイオン電池には必須の溶媒とされている。しかしながらエチレンカーボネートは室温で固体である為、他の溶媒との混合溶媒にしても、エチレンカーボネートが結晶化しやすいために、 0°C 以下での低温でイオン伝導度や電流特性が極端に低下するという問題があった。

【0004】 電解質塩としては、フッ素系アニオンを有するリチウム塩が有機溶媒中での解離度が大きく、高イオン伝導度となること、また電気化学的安定性が良好であるという理由から好んで用いられており、 LiPF_6 は特性的に特に優れている。しかしながらこれらのフッ素系リチウム塩は合成時に強酸であるHF及びその誘導体を生成し、残存しており、電解液中に不純物として放出する。また、熱や水に対して不安定で、分解しHF及びその誘導体が生成する。HF及びその誘導体は Li や炭素材料負極、酸化物正極と反応し、 LiF 被膜や水素ガスを発生する為、電池の劣化を引起すばかりでなく、他の溶媒や封止材料等の有機高分子材料を劣化させ、また電池缶等の金属材料を腐食する。従って、当該業者は電解液製造中のHF発生の防止、調製後の保管方法等に多大な労力を払っている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、広い温度領域でイオン伝導度が高く、安定で、信頼性の優れた有機電解液を提供することを目的とする。また、低温、特に -10°C 以下でも容量低下の少ない、高性能なリチウム（イオン）二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討した結果、有機電解液の有機溶媒として特定の組成比のエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒を用いることで、特に、低温特性が大幅に改善でき、上記課題が解決できることを見出した。また、本発明者らは、上記有機電解液に高比表面積で低含水量の無機酸化物微粒子を添加することにより、電解液中の不純物を低減でき安定性を向上できることを

見出した。さらに本発明者らは上記有機電解液を用いたリチウム（イオン）二次電池が、使用温度範囲が広く、電流特性、サイクル性が良好で、信頼性に優れた高エネルギー密度電池となることを見出した。

【0007】即ち本発明は、以下のものを提供することにより上記目的を達成した。

〔1〕 電解質塩及び有機溶媒を含む有機電解液において、重量比が5：5～1：10の範囲のエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒が含まれていることを特徴とする有機電解液。

〔2〕 無機酸化物微粒子が添加されていることを特徴とする前記〔1〕記載の有機電解液。

〔3〕 無機酸化物微粒子が結晶粒子径0.1 μm 以下で、BET比表面積が50 m^2/g 以上であるアルミナ系微粒子であることを特徴とする前記〔2〕記載の有機電解液。

〔4〕 少なくとも一種の電解質がリチウム塩であることを特徴とする前記〔1〕～〔3〕のいずれか記載の有機電解液。

〔5〕 少なくとも一種の電解質塩が LiPF_6 、及び／または LiBF_4 、及び／または $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ であることを特徴とする前記〔4〕記載の有機電解液。

〔6〕 前記〔4〕または〔5〕記載の有機電解液を用い、負極活物質がリチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料、リチウムイオンを吸蔵放出できる無機酸化物、リチウムイオンを吸蔵放出できる無機カルコゲナイド、リチウムイオンを吸蔵放出できる高分子から選ばれる少なくとも一つの材料を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【0008】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の有機電解液はエチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）の混合溶媒を用いることを特徴とする。従って、低温でECの結晶化が起こりにくく、広い温度領域で高イオン伝導度となり、電池等の電気化学素子に応用した場合の電流特性、温度特性が向上する。ECとEMCの混合比（重量）は通常、EC：EMCが3：1から1：15の範囲で用いることができるが、EC量が多すぎると低温でのECの析出温度が高くなる。また少なすぎると、イオン伝導度の低下や電池に用いた場合の寿命低下を招く。従って、好ましいECとEMCの混合比（重量）は、EC：EMCが5：5から1：10の範囲であり、4：6から1：9がさらに好ましい。

【0009】本発明の有機電解液には上記好ましい範囲で添加されたEC/EMC以外にさらに他の有機溶媒が添加されていてもよい。使用できる有機溶媒としては、本発明のEC、EMCとの相溶性が良好で、沸点が高く、電解質塩の溶解性が高く、使用する電気化学素子に悪影響を与えない安定なものが良い。即ち、誘電率が

大きく、沸点が60℃以上であり、電気化学的安定範囲が広い化合物が適している。そのような溶媒としては、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート類、1，2-ジメトキシエタン、ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル類、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のオリゴエーテル類、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸メチル等のエステル類、ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、スルホラン等の硫黄化合物、リン酸エステル類等が挙げられる。この中で、エーテル類、オリゴエーテル類、エステル類及びカーボネート類が好ましく、エステル類、カーボネート類が特に好ましい。他の溶媒の添加量が多すぎると、EC/EMC系溶媒の本来の効果が低減するので好ましくない。好ましい添加量としては、EC/EMCに対して50重量%以下であり、30重量%以下が更に好ましい。

【0010】本発明の有機電解液に用いる電解質塩の複合比は、溶媒の重量に対し、1～50重量%が好ましく、5～30重量%が特に好ましい。複合に用いる電解質塩が50重量%以上の比率で存在すると、溶解しにくく、また粘度が増大し、イオンの移動が大きく阻害され、逆に1重量%以下の比率では、イオンの絶対量が不足となってイオン伝導度が小さくなる。複合に用いる電解質塩の種類は特に限定されるものではなく、電池等の電気化学素子でキャリアーとしたいイオンを含んだ電解質塩を用いればよいが、有機電解液中での解離定数が大

きいことが望ましく、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiSCN 、 LiAsF_6 、 NaCF_3SO_3 、 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 、 KI 等のアルカリ金属塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 等の4級アンモニウム塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_4$ 等の4級ホスホニウム塩、 AgClO_4 等の遷移金属塩が推奨される。

【0011】本発明の電池に用いる負極活物質としては、後述のように、アルカリ金属、アルカリ金属合金、炭素材料のようなアルカリ金属イオンをキャリアーとする低酸化還元電位のものを用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。従って、かかる負極を用い、アルカリ金属イオンをキャリアーとする電池に用いる場合の高分子固体電解質中の電解質としてはアルカリ金属塩が必要となる。このアルカリ金属塩の種類としては、例えば、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSCN 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 NaCF_3SO_3 、 LiI 、 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 、 KI 等

を挙げることができる。負極の中で、アルカリ金属としては、リチウムまたはリチウム合金を用いた場合が、高電圧、高容量である点から最も好ましく、従って電解質塩もリチウム塩が用いられる。その中で、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のフッ素系アニオンを含むものが高解離度、高イオン伝導度、電気化学的安定領域が広いという点で好ましく、 LiPF_6 が特に好ましい。

【0012】本発明の有機電解液には各種無機酸化物微粒子が添加された方が好ましい。無機酸化物微粒子を添加することにより、電解液中の不純物を低減でき、安定性を向上できる。使用する無機微粒子としては非電子伝導性、電気化学的に安定なものが選ばれる。また、イオン伝導性であればさらに好ましい。具体的には α 、 β 、 γ -アルミナ、シリカ、チタニア、マグネシア、及びこれらの複合酸化物、ゼオライト等のイオン伝導性または非電導性セラミックス微粒子が挙げられる。これらの具体例としてはエアロジル（日本エアロジル製）のようなシリカ超微粒子、アルミナ超微粒子が挙げられ、安定性、電流特性からアルミナ超微粒子が特に好ましい。

【0013】アルミナ系微粒子の表面は特に電解液中のアニオンとの親和性が高く、イオン伝導度、特にカチオンの束縛を減少させ、カチオンの移動度を向上することができ、できるだけ、比表面積が高く、表面の吸着水を除去した状態で使用することが好ましい。また添加されるアルミナ系微粒子を高比表面積で吸着水が低減された表面活性の高いものとするにより、電解液内のみではなく、電気化学素子内の不純物、特にリチウム電池等の非水系で用いる場合には水分や遊離酸を非常によく吸着することができ、封止材料や他の電池材料の劣化を低減することに大きな効果を発揮でき、結果として電池の寿命を改善できる。無機微粒子の中でアルミナ系微粒子はシリカ、チタニア、マグネシア等と比べ、リチウムとの反応性が小さく、アニオンとの相互作用が大きく、また触媒活性もなく、電気化学的安定性も良好で非電子伝導性である為、本発明の有機電解液に添加する微粒子としては最も適している。

【0014】またアルミナ系微粒子表面は特にフッ素系化合物との親和性が高いため、 LiPF_6 等の Li イオン電池に使用されるフッ素系アニオンがアルミナ系微粒子表面に特異的に吸着することにより、リチウムカチオンが動きやすくなり、結果として系内のカチオン輸率を向上させることができ、電池の電流特性を改善できる。また Li イオン電池等の Li 電池にはその解離度が高く、高イオン伝導度となる LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のフッ素系電解質塩が好んで用いられているが、これらは電解液中で分解しやすく、遊離酸として HF が多量に放出され、電極や電解液、各種高分子、金属を劣化させる。一方、アルミナ系微粒子が添加された有機電解液では、 HF は殆ど検出されず、

他の電池構成材料の寿命が向上する。イオン伝導性、移動度を増加させるという目的及び不純物を吸着するという目的から、無機酸化物微粒子の比表面積はできるだけ大きいことが好ましく、 BET 法で $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上がさらに好ましい。

【0015】このような無機酸化物微粒子の結晶粒子径としては、電解液中に混合できれば特に限定はないが、大きすぎると、沈降しやすくなったり、電極やセパレータへの含浸が困難となり。また細かすぎると、取扱いにくく、電解液との複合も難しくなる。大きさとしては $0.001\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01\mu\text{m} \sim 0.1\mu\text{m}$ が特に好ましい。また、形状としては球形、卵形、立方体状、直方体状、円筒ないし棒状等の種々の形状のものをを用いることができる。無機酸化物微粒子の添加量は多すぎると有機電解液の粘度を上昇させ、またイオン伝導性を低下させるという問題を生じる。従って好ましい添加量としては、有機電解液に対して $0.05 \sim 30\text{wt}\%$ 以下であり、 0.5 から $20\text{wt}\%$ の範囲が特に好ましい。このようにして得られる無機酸化物微粒子が添加された有機電解液の粘度は低くなるように調製する。電気化学素子の他の構成成分は、電気化学反応を効率的に行なう為に、電極、セパレータ等一般的に多孔質で微孔性のものが多く用いられ、電解液の粘度が高過ぎると、それらへの含浸、複合を行ないにくくなり好ましくない。また、イオンの移動度も一般的には低下する傾向にある。

【0016】したがって本発明の有機電解液の粘度は室温で 2000cps 以下（回転粘度計でのずり速度が $20 \sim 400\text{s}^{-1}$ の場合）が好ましく、 1000cps 以下がさらに好ましく、 100cps 以下がさらに好ましい。本発明で用いられる無機酸化物微粒子は有機電解液に添加する前に熱処理されることが好ましい。熱処理することにより、無機酸化物微粒子の表面吸着水を低減し、他材料に拡散する遊離水分を抑えるばかりでなく、逆に他材料の不純物を吸着することができ、系内の安定性を向上できる。熱処理の温度、時間は用いる無機酸化物系微粒子の形状や種類によって異なるが、 $200 \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲で2時間 ~ 300 時間程度行えば良く、温度としては $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲が特に好ましい。熱処理温度はできるだけ高い方が好ましいが、 1200°C を越えると、無機酸化物微粒子の焼結が進み、また表面の活性も低下するので好ましくない。また、熱処理時の雰囲気は減圧、空气中、不活性雰囲気中と特に限定しないが、熱処理後は水分の再吸着等を防止する為、露点 -30°C 以下の雰囲気中で取扱うことが必要で、露点 -50°C 以下が特に好ましい。このようにして熱処理したアルミナ系微粒子の含水量をカールフィッシャー法で定量した場合、 3000ppm 以下の値になることが好ましい。

【0017】本発明の電池はリチウム、リチウム合金、

炭素材料、導電性高分子、金属酸化物や金属カルコゲナイドのようなアルカリ金属イオンをキャリアーとする低酸化還元電位のものをを用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。このような負極活物質の中では、リチウム金属あるいはリチウム／アルミニウム合金、リチウム／鉛合金、リチウム／アンチモン合金等のリチウム合金類が最も低酸化還元電位であるため特に好ましい。また、炭素材料もLiイオンを吸蔵した場合低酸化還元電位となり、しかも安定、安全であるという点で特に好ましい。Liイオンを吸蔵放出できる炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法黒鉛、石油コークス、石炭コークス、ピッチ系炭素、ポリアセン、 C_{60} 、 C_{70} 等のフラーレン類等が挙げられる。本発明の電池の構成において、正極に金属酸化物、金属硫化物、導電性高分子あるいは炭素材料のような高酸化還元電位の電極活物質（正極活物質）を用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。このような電極活物質の中では、充填密度が高くなり、体積容量密度が高くなるという点では、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化バナジウム、酸化ニッケル、酸化モリブデン等の金属酸化物、硫化モリブデン、硫化チタン、硫化バナジウム等の金属硫化物が好ましく、特に酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト等が高容量、高電圧という点から好ましい。

【0018】この場合の金属酸化物や金属硫化物を製造する方法は特に限定されず、例えば、「電気化学、第22巻、574頁、1954年」に記載されているような、一般的な電解法や加熱法によって製造される。また、これらを電極活物質としてリチウム電池に使用する場合、電池の製造時に、例えば、 Li 、 CoO_2 や Li 、 MnO_2 等の形でLi元素を金属酸化物あるいは金属硫化物に挿入（複合）した状態で用いるのが好ましい。このようにLi元素を挿入する方法は特に限定されず、例えば、電気化学的にLiイオンを挿入する方法や、米国特許第4357215号に記載されているように、 Li_2CO_3 等の塩と金属酸化物を混合、加熱処理することによって実施できる。

【0019】また柔軟で、薄膜にし易いという点では、導電性高分子が好ましい。導電性高分子の例としては、ポリアニリン、ポリアセチレン及びその誘導体、ポリパラフェニレン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリチエニレン及びその誘導体、ポリピリジンジイル及びその誘導体、ポリイソチアナフテニレン及びその誘導体、ポリフリレン及びその誘導体、ポリセレンフェン及びその誘導体、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフリレンビニレン、ポリナフテニレンビニレン、ポリセレンフェンビニレン、ポリピリジンジイルビニレン等のポリアリーレンビニレン及びそれらの誘導体等が挙げられる。中でも有機溶媒に可溶性のアニリン誘導体の重合体が特に好ましい。また、

炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法黒鉛、石油コークス、石炭コークス、フッ化黒鉛、ピッチ系炭素、ポリアセン等が挙げられる。集電体は電子伝導性で電気化学的に耐食性があり、できるだけ比表面積の大きい材料を用いることが好ましい。例えば、各種金属及びその焼結体、電子伝導性高分子、カーボンシート等を挙げることができる。

【0020】

【実施例】以下に本発明について代表的な例を示しさらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。

【0021】【実施例1】精製したエチレンカーボネート（EC）3.0g、エチルメチルカーボネート（EMC）7.0g（共に三菱化学製）、LiPF₆（橋本化成製電池グレード）1.5gをアルゴン雰囲気中、室温でよく混合し、電解液を調製した。この電解液の含水量（カールフィッシャー法）は20ppm以下であった。遊離酸（HF換算）は80ppmであった（中和滴定法）。この電解液の25℃、-30℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 10.0×10^{-3} 、 1.0×10^{-3} S/cmであった。ECの析出は-35℃でも起こらなかった。

【0022】【比較例1】精製したEC 6.0g、EMC 4.0g（共に三菱化学製）、LiPF₆（橋本化成製電池グレード）1.5gをアルゴン雰囲気中、室温でよく混合し、電解液を調製した。この電解液の含水量（カールフィッシャー法）は20ppm以下であった。遊離酸（HF換算）は80ppmであった（中和滴定法）。この電解液の25℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、 10.5×10^{-3} S/cmであったが、-20℃でECの析出が起こり、イオン伝導度が大幅に低下した。

【0023】【比較例2】精製したEC 3.0g、ジエチルカーボネート（DEC）7.0g（共に三菱化学製）、LiPF₆（橋本化成製電池グレード）1.5gをアルゴン雰囲気中、室温でよく混合し、電解液を調製した。この電解液の含水量（カールフィッシャー法）は20ppm以下であった。遊離酸（HF換算）は80ppmであった（中和滴定法）。この電解液の25℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、 8.0×10^{-3} S/cmであったが、-15℃でECの析出が起こり、イオン伝導度が大幅に低下した。

【0024】【実施例2】精製したEC 2.0g、EMC 6.0g、プロピレンカーボネート（PC）2.0g（共に三菱化学製）、LiPF₆（橋本化成製電池グレード）1.5gをアルゴン雰囲気中、室温でよく混合し、電解液を調製した。この電解液の含水量（カールフィッシャー法）は20ppm以下であった。遊離酸（HF換算）は80ppmであった（中和滴定法）。この電解液の25℃、-30℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したと

ころ、それぞれ、 9.5×10^{-3} 、 1.0×10^{-3} S/cmであった。
ECの析出は -35°C でも起こらなかった。

【0025】〔実施例3〕精製したEC 2.5g、EMC 6.0g、ジエチルカーボネート（DEC）1.5g（共に三菱化学製）、LiPF₆（橋本化成製電池グレード）1.5gをアルゴン雰囲気中、室温でよく混合し、電解液を調製した。この電解液の含水量（カールフィッシャー法）は20ppm以下であった。遊離酸（HF換算）は80ppmであった（中和滴定法）。この電解液の 25°C 、 -30°C でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 7.0×10^{-3} 、 0.8×10^{-3} S/cmであった。ECの析出は -35°C でも起こらなかった。

【0026】〔実施例4〕LiPF₆に代えて橋本化成製電池グレードLiBF₄ 0.90gを用いた以外は実施例1と同様にして、有機電解液を得た。この電解液の含水量（カールフィッシャー法）は25ppmであった。遊離酸（HF換算）は30ppmであった（中和滴定法）。この電解液の 25°C 、 -30°C でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 5.0×10^{-3} 、 0.5×10^{-3} S/cmであった。ECの析出は -35°C でも起こらなかった。

【0027】〔実施例5〕

<アルミナ系微粒子熱処理>日本エアロジル製アルミニウムオキシドC（結晶粒子径 0.013 μm 、平均二次粒子径 約0.1 μm （SEM観察）、BET比表面積 100 m^2/g ）を大気中、電気炉で 1000°C で5時間加熱後、高温の状態で露点 -60°C のアルゴン雰囲気グローブボックス内に入れ、室温まで空冷した。このアルミニウムオキシドCの含水量をカールフィッシャー水分測定装置で測定したところ、700ppmであった。また、熱処理後のBET比表面積 85 m^2/g であった。

【0028】〔実施例6〕実施例5で調製した熱処理アルミニウムオキシドC 0.50gを添加した以外は、実施例1と同様にして、有機電解液を調製した。この電解液の含水量（カールフィッシャー法）は15ppmであった。遊離酸（HF換算）は20ppm以下であった（中和滴定法）。この電解液の 25°C 、 -30°C でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 11.0×10^{-3} 、 1.0×10^{-3} S/cmであった。ECの析出は -35°C でも起こらなかった。

【0029】〔実施例7〕

<コバルト酸リチウム正極の製造>11gのLi₂CO₃と24gのCo₃O₄を良く混合し、酸素雰囲気下、 800°C で24時間加熱後、粉碎することによりLiCoO₂粉末を得た。このLiCoO₂粉末とアセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを重量比8:1:1で混合し、さらに過剰のN-メチルピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を約25 μm のアルミ箔上に、約180 μm の厚さに塗布成型した。さらに、約

100°C で24時間加熱真空乾燥することにより、コバルト酸リチウム正極シートを得た。このシートをポンチで14mmφ（115mg）に打抜き、電池用の正極とした。

【0030】〔実施例8〕

<黒鉛負極の製造>MCMB黒鉛（大阪ガス製）、気相法黒鉛繊維（昭和電工（株）製：平均繊維径、0.3 μm 、平均繊維長、2.0 μm 、 2700°C 熱処理品）、ポリフッ化ビニリデンの重量比 8.6:0.4:1.0の混合物に過剰のN-メチルピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を約15 μm の銅箔上に、約250 μm の厚さに塗布成型した。さらに、約 100°C で24時間加熱真空乾燥することにより、黒鉛負極シートを得た。このシートをポンチで15mmφ（62mg）に打抜き、電池用の負極とした。

【0031】〔実施例9〕

<Liイオン二次電池の製造>アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例8で製造した黒鉛負極（15mmφ）に実施例1で調製した電解液（LiPF₆/EC+EMC（3:7））を含浸させた。この黒鉛負極上に旭化成製ポリオレフィンマイクロポーラスフィルム：ハイポア（開孔率約65%、厚み25 μm ）に実施例1で調製した電解液を含浸したものを貼り合わせ、さらに実施例7で製造したコバルト酸リチウム正極（14mmφ）に実施例1で調製した電解液を含浸させたものを貼り合わせ、2016コイン型缶（直径20mm、厚み1.6mm）に封印し、黒鉛/酸化コバルト系Liイオンコイン電池を得た。この電池を、 60°C 、 25°C 、 -20°C で作動電圧2.75~4.1V、電流0.8mAで充放電を行ったところ、最大放電容量は各々12.0mAh、12.0mAh、11.0mAhであった。また、 25°C 、作動電圧2.75~4.1V、充電0.8mA、放電4.0mAで充放電を繰返したところ、最大放電容量は12.0mAhで、容量が70%に減少するまでのサイクル寿命は370回であった。

【0032】〔実施例10〕

<Liイオン二次電池の製造>実施例1で調製した電解液の代りに、実施例6で調製した電解液（アルミニウムオキシドC/LiPF₆/EC+EMC（3:7））を用いた以外は実施例9と同様の方法で2016型黒鉛/酸化コバルト系Liイオンコイン電池を得た。この電池を、 60°C 、 25°C 、 -20°C で作動電圧2.75~4.1V、電流0.8mAで充放電を行ったところ、最大放電容量は各々12.0mAh、12.0mAh、10.8mAhであった。また、 25°C 、作動電圧2.75~4.1V、充電0.8mA、放電4.0mAで充放電を繰返したところ、最大放電容量は12.0mAhで、容量が70%に減少するまでのサイクル寿命は480回であった。

【0033】

【発明の効果】本発明の有機電解液はECとECの結晶化温度低下に有効なEMCを含む有機溶媒を含んでいる

ため、広い温度領域で高イオン伝導度であり、電気化学的安定性に優れている。特に-20℃以下の低温でも問題なく使用することができる。本発明では上記有機電解液に無機酸化物微粒子を添加することにより、カチオン移動性が良好となり、電池等の各種電気化学素子の電流特性やサイクル特性を向上することができる。また、無機酸化物微粒子の不純物吸着能が高いため、電解液中の*

*不純物が低減され、安定性に優れており、電池等の電気化学素子の寿命を向上することができる。本発明では上記有機電解液とLiイオン吸蔵、放出可能な負極を用いることにより、高エネルギー密度で、取り出し電流が大きく、使用温度範囲が広く、サイクル寿命が長く、長期信頼性に優れたリチウム（イオン）二次電池が得られる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H01M 10/40

識別記号

F I

H01M 10/40

A